

JP2003057827

Title:
POSITIVE RESIST COMPOSITION

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition excellent in sensitivity and resolution and satisfying even a rectangular pattern shape and good edge roughness. **SOLUTION:** The positive resist composition comprises a compound which generates an acid when irradiated with active light or radiation, a polymer which is insoluble or slightly soluble in an aqueous alkali solution and is made soluble in the aqueous alkali solution by the action of the acid and a compound which includes a specified sulfonimide structure.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-57827
(P2003-57827A)

(43) 公開日 平成15年2月28日 (2003.2.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2002-110792 (P2002-110792)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成14年4月12日 (2002.4.12)	(72) 発明者	安波 昭一郎 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-115596 (P2001-115596)	(72) 発明者	西山 文之 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成13年4月13日 (2001.4.13)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-169770 (P2001-169770)		
(32) 優先日	平成13年6月5日 (2001.6.5)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

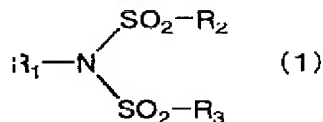
【課題】 感度と解像性に優れ、更には矩形なパターン形状、良好なエッジラフネスの特性をも満足するポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、アルカリ水溶液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶性となるポリマーおよび特定のスルホンイミド構造を含む化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(B)アルカリ水溶液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶性となるポリマー及び(C)下記一般式(1)で表される分子内にスルホンイミド構造を含む化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又は複素環基を表す。)

【請求項2】更に、上記(C)成分以外の(A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】さらに、含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 活性光線又は放射線が、電子線又はX線であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 活性光線又は放射線が、波長150〜250nmのエキシマレーザー光であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトリソグラフィプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、特に電子線、X線、エキシマレーザー等を使用して高精細化したパターン形成しうるポジ型フォトレジストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子線リソグラフィは次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性で、かつ矩形なプロファイル形状を併せ持ったポジ型レジストが強く望まれている。電子線リソグラフィは、加速された電子線がレジスト材料を構成する原子と衝突散乱を起こす過程で化合物にエネルギーを供給し、レジスト材料の反応を生じし画像を形成させるものである。高加速化した電子線を用いることで直進性が増大し、電子散乱の影響が少なくなり高解像で矩形形状かつエッジラフネスが良好なパターンの形成が可能となるが、一方では電子線の透過性が高くなり、感度が低下してしまう。このように、電子線リソグラフィにおいては、感度と解像性・レジスト形状及びエッジラフネ

スがトレードオフの関係にあり、これを如何に両立し得るかが課題であった。

【0003】電子線又はX線用のポジ型レジストに関しては、これまで主にKrFエキシマレーザー用のレジスト技術が転用されて検討されてきた。たとえば特開2000-181065号には電子ビーム照射で酸を発生する化合物と沸点250℃以下のアミン化合物の組合せが、さらに欧州特許0919867号には酸分解性基を有するポリマー、酸発生剤及び電子線増感剤の併用が、さらには特表平7-508840号には、アミド化合物の併用がそれぞれ開示されている。さらに、特開平3-200968号にはマレイミド化合物、特開平7-92680号にはスルホンアミド化合物の使用が、また特開平11-44950号には $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 部分構造を含むスルホンイミド化合物が開示されているが、これらの改良の試みにおいても、いずれも高感度と高解像性・矩形レジスト形状・良好なエッジラフネスを両立させるものではなかった。ここで、エッジラフネスとは、レジストの特性に起因して、レジストのラインパターンと基板界面のエッジが、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動した形状を呈することを言う。このパターンを真上から観察するとエッジが凹凸に見える。この凹凸は、エッチング工程により基板に転写されるため、凹凸が大きいと電気特性不良を引き起こし、歩留まりを低下させてしまう。このように、従来知られている組合せにおいては、電子線又はX線照射下で十分な高感度と高解像性、加えて矩形なレジスト形状及び良好なエッジラフネスを併せ持つことは困難であり、これらの両立は強く望まれていた。また、KrFやArFのような短波長のエキシマレーザー光を露光光源とするリソグラフィにおいても、0.20μm以下の超微細なパターン形成をターゲットとしているが、やはり電子線リソグラフィと同じく、感度、解像性、パターン形状、及びエッジラフネスの各特性を同時に満足できておらず、これらの特性を同時に満足できるレジスト組成物が強く望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、活性光線又は放射線、特に電子線、X線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、感度と解像性に優れたポジ型レジスト組成物、更には、感度と解像性に加えて矩形なパターン形状、良好なエッジラフネスの特性を同時に満足するポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0005】

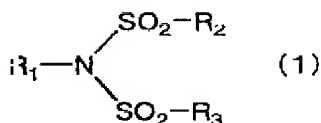
【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、酸分解性基を有するポリマー及び特定のスルホンイミド型化合物を含むレジスト組成物によって上記課題が解決されることを見出し、本発明に到達した。即

ち、本発明は下記構成によって達成される。

(1) (B) アルカリ水溶液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶性となるポリマー及び
(C) 下記一般式(1)で表される分子内にスルホンイミド構造を含む化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0006】

【化2】



【0007】(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又は複素環基を表す。)

【0008】(2) (C) 以外の(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

(3) さらに、含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

(4) 活性光線又は放射線が、電子線又はX線であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(5) 活性光線又は放射線が、波長150～250nmのエキシマレーザー光であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(1) 本発明の組成物は、上記(C)成分とともに、
(C)成分以外の(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を好ましく含有することができる。この(A)成分は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であれば、何れの化合物でも用いることができる。

【0010】このような活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0011】また、これらの活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。さらに米国特許第3,779,7

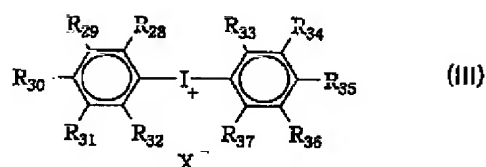
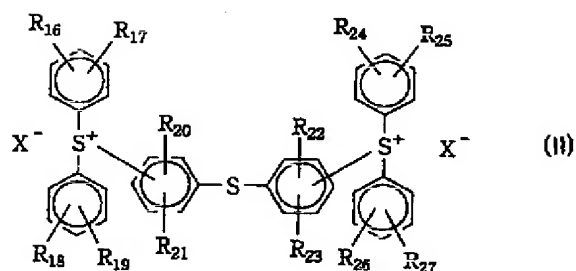
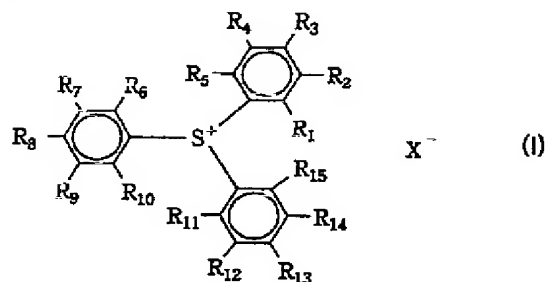
78号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0012】また、公知のジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、 α -ニトロベンジルスルホネート化合物、N-イミノスルホネート化合物、N-イミドスルホネート化合物、ジアゾスルホン化合物、ジアゾジスルホン化合物、ジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0013】好ましくは、スルホニウム、又はヨードニウムのスルホン酸塩化合物、N-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステル化合物、又はジスルホニルジアゾメタン化合物である。これらの中で特に好ましくは、特開平10-7653号、特開平11-2901号等に記載のN-イミドスルホネート化合物、特開平4-210960号、欧州特許第417557号等に記載のジアゾジスルホン化合物、更に下記一般式(I)～(III)で表されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩を挙げることができるが、下記一般式(I)～(III)で表されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩が一番好ましい。

【0014】

【化3】



【0015】一般式(I)～一般式(III)中の R_1 ～ R_{37} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、または、 $-\text{S}-\text{R}_{38}$ で示すことができる基である。 R_1 ～ R_{37} が表すアルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状

でもよい。直鎖状又は分岐状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基など、例えば炭素数1~4個のアルキル基を挙げることができる。環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など炭素数3~8個のアルキル基を挙げることができる。

【0016】 $R_1 \sim R_{37}$ が表すアルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状アルコキシ基でもよい。直鎖状又は分岐状アルコキシ基としては、例えば炭素数1~8個のもの例えばメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、オクチルオキシ基などを挙げることができる。環状アルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

【0017】 $R_1 \sim R_{37}$ が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 $R_1 \sim R_{37}$ が表す $-S-R_{38}$ 中の R_{38} は、アルキル基、又はアリール基である。 R_{38} が表すアルキル基の範囲としては、例えば $R_1 \sim R_{37}$ が表すアルキル基として既に列挙したアルキル基中のいずれをも挙げることができる。 R_{38} が表すアリール基は、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基など、炭素数6~14個のアリール基を挙げることができる。

【0018】 $R_1 \sim R_{38}$ が表すアルキル基以下、アリール基までは、いずれも基の一部に更に置換基を有していてもよい。置換基としては、好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基を挙げることができ、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子）を挙げることができる。

【0019】一般式(I)中の $R_1 \sim R_{15}$ で示す基は、そのうちの2つ以上が結合し、環を形成していてもよい。環は、 $R_1 \sim R_{15}$ で示す基の末端が直接結合して形成してもよい。炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上の元素を介して間接的に結びあい、環を形成していてもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ のうちの2つ以上が結合して形成する環構造としては、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環などに見られる環構造と同一の構造を挙げることができる。一般式(II)中の $R_{16} \sim R_{27}$ についても同様のことを言うことができる。2つ以上が直接又は間接に結合し、環を形成していてもよい。一般式(III)中の $R_{28} \sim R_{37}$ についても同様である。

【0020】一般式(I)~(III)は X^- を有する。一般式(I)~(III)が有する X^- は、酸のアニオンである。アニオンを形成している酸は、好ましくは、ひとつ以上のフッ素原子を含有するベンゼンスルホン酸、ナフ

タレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸である。上記のベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、直接フッ素原子で置換されたものでもよいし、フッ素原子を有する置換基で置換されたものであってもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラールキル基、アルコキシカルボニル基などの有機基がフッ素原子で置換された基を挙げることができる。また、上記のベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、フッ素以外のハロゲン原子、水酸基、ニトロ基等で置換されていてもよい。

【0021】 X^- のアニオンを形成するベンゼンスルホン酸などに結合するアルキル基は、例えば炭素数1~12のアルキル基である。アルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。少なくとも1個のフッ素原子、好ましくは25個以下のフッ素原子が置換している。具体的にはトリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、ヘptaフロロプロピル基、ヘptaフロロイソプロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基、パーフロロデシル基、パーフロロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1~4のパーフロロアルキル基が好ましい。

【0022】アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアルコキシ基は、炭素数が1~12のアルコキシ基である。アルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。少なくとも1個のフッ素原子、好ましくは25個以下のフッ素原子が置換している。具体的にはトリフロロメトキシ基、ペンタフロロエトキシ基、ヘptaフロロイソプロピルオキシ基、パーフロロブトキシ基、パーフロロオクチルオキシ基、パーフロロデシルオキシ基、パーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1~4のパーフロロアルコキシ基が好ましい。

【0023】アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアシル基は、炭素数2~12、1~23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

【0024】アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアシロキシ基は、炭素数が2~12、1~23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。アルキル基とともにあるいは単独で上記の

ベンゼンスルホン酸などに結合するスルホニル基としては、炭素数が1～12、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペンタフロロエタンスルホニル基、パーフロロブタンスルホニル基、パーフロロオクタンスルホニル基、ペンタフロロベンゼンスルホニル基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げることができる。

【0025】アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記スルホニルオキシ基としては、炭素数が1～12、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ、パーフロロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げることができる。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記スルホニルアミノ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルアミノ基、パーフロロブタンスルホニルアミノ基、パーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ペンタフロロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げることができる。

【0026】アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アリール基としては、炭素数が6～14、1～9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、ヘptaフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2,4-ジフロロフェニル基等を挙げることができる。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アラール基としては、炭素数が7～10、1～15個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニルメチル基、ペンタフロロフェニルエチル基、パーフロロベンジル基、パーフロロフェネチル基等を挙げることができる。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～13、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペンタフロロエトキシカルボニル基、ペンタフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロブトキシカルボニル基、パーフロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

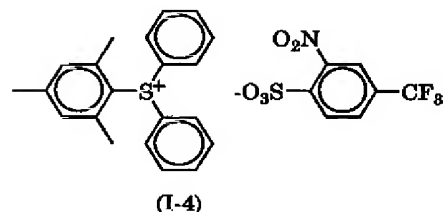
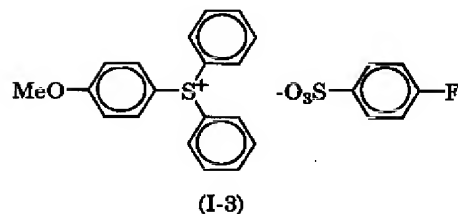
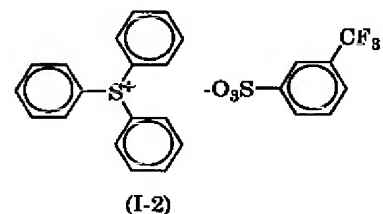
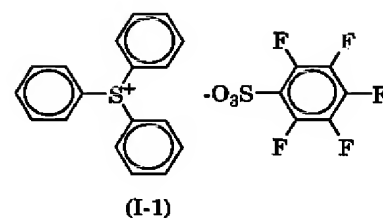
【0027】このようなアニオンの中で、最も好ましいX⁻はフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。また、上記含フッ素置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状ア

ルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラール基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。

【0028】以下に、これらの一般式(I)～(III)で表される化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

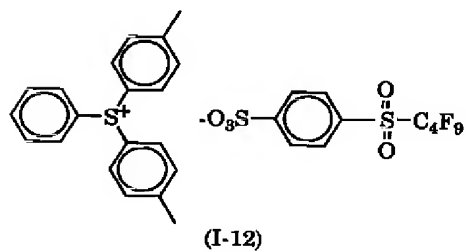
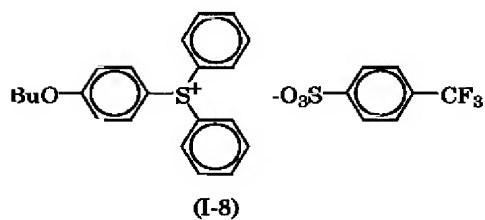
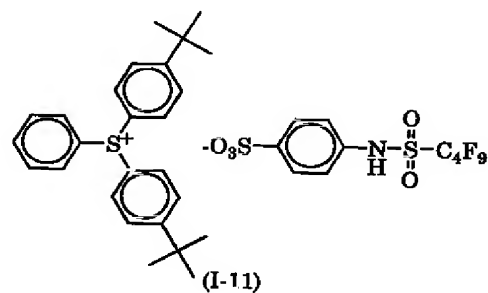
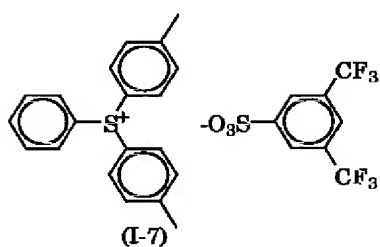
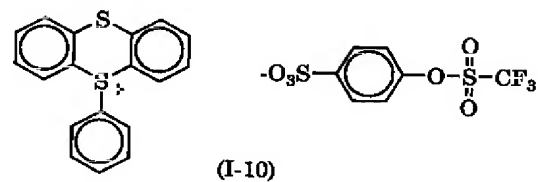
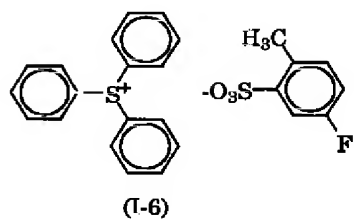
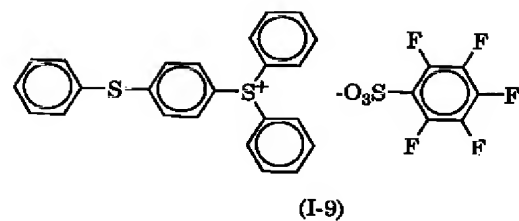
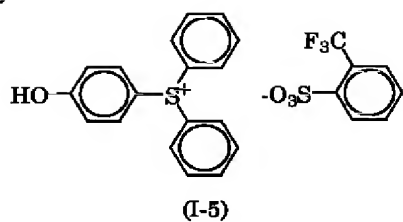
【0029】

【化4】



【0030】

【化5】

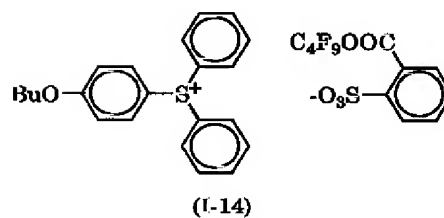
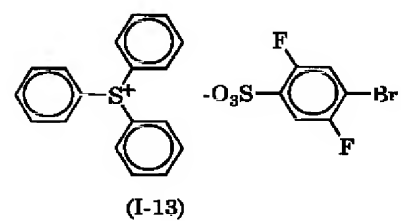


【0031】

【化6】

【0032】

【化7】

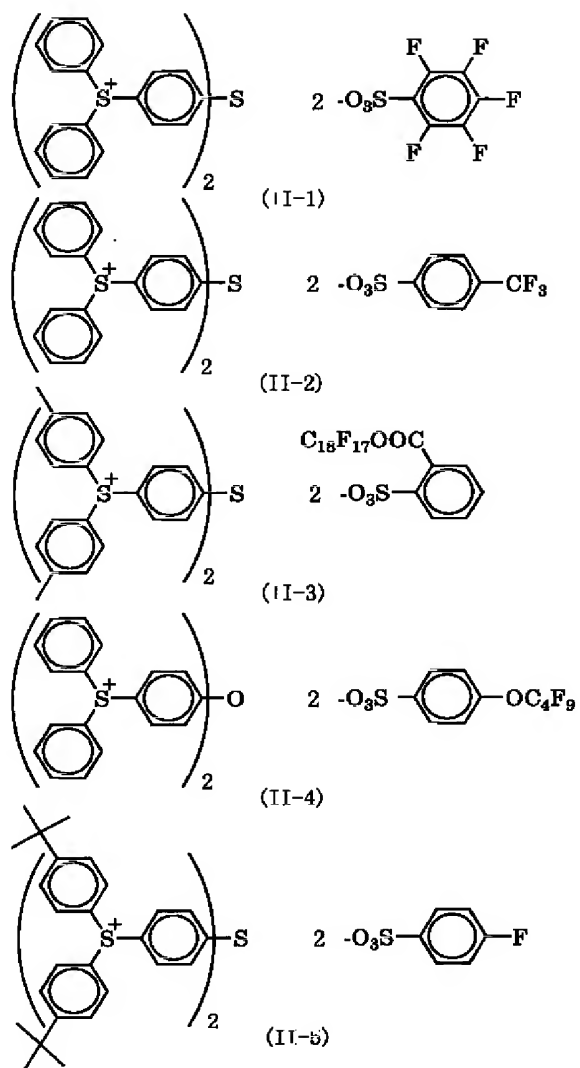


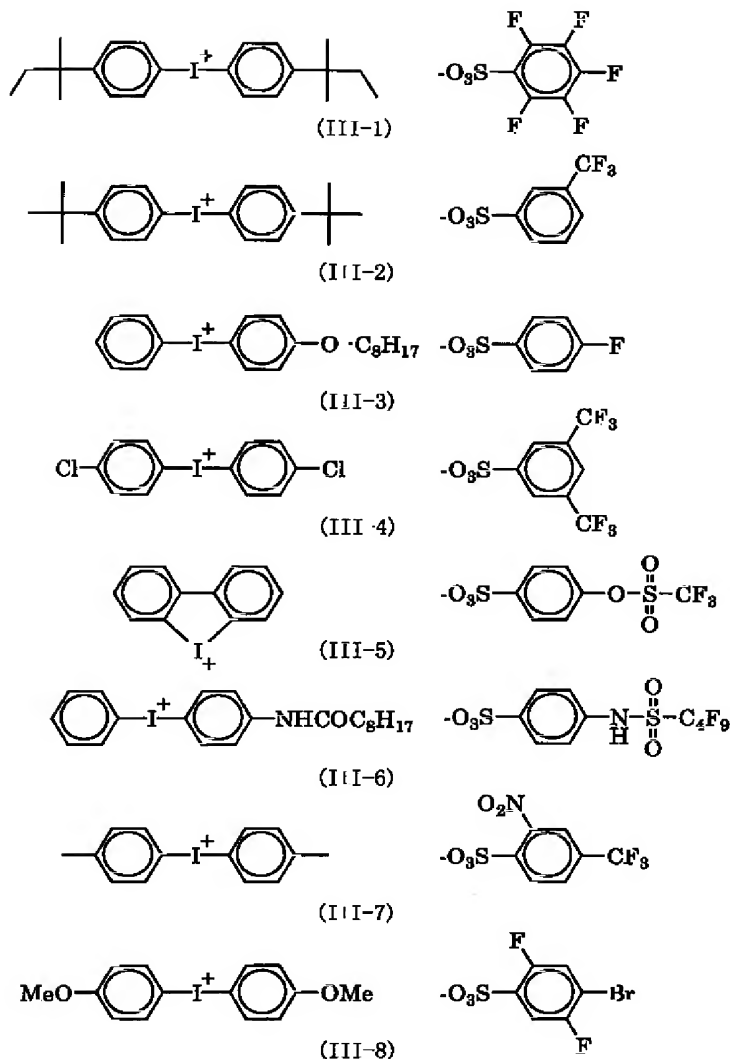
【0033】

【化8】

【0034】

【化9】

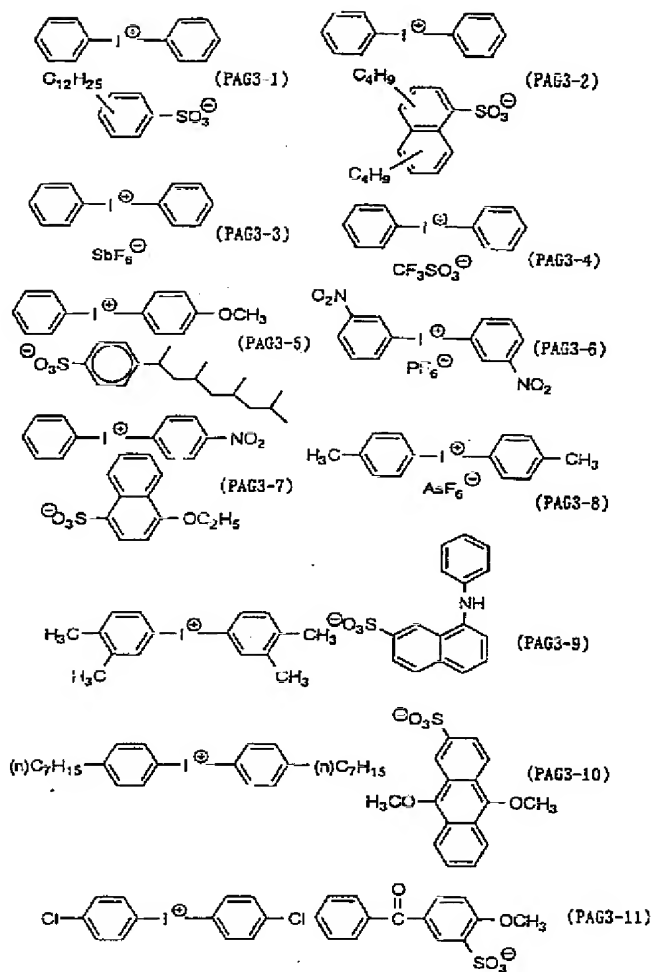




【0035】また、一般式 (I) ~ (III) における酸のアニオンである X⁻ が、未置換あるいはフッ素原子以外の置換基を有するベンゼンスルホン酸であるオニウム塩であってもよい。この置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロオキシ基、アリール基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子 (Cl、Br 等) 等を挙げることができる。さらに、X⁻ が炭素数 1 ~ 20 のアルカンスルホン酸のアニオンである

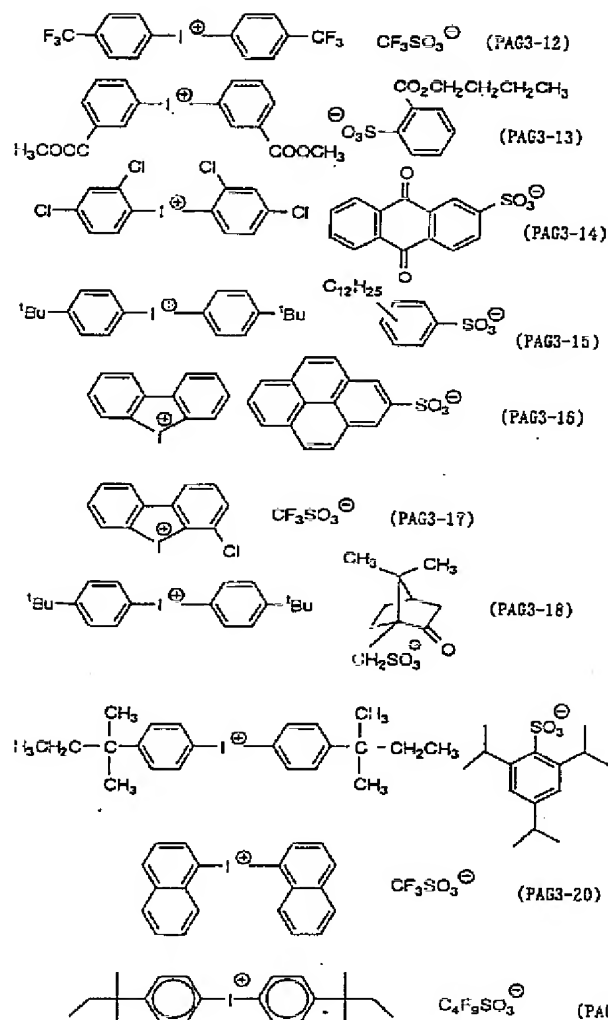
オニウム塩であってもよく、この場合フッ素置換されたアルカンスルホン酸のアニオンを有するオニウム塩がさらに好ましい。また、X⁻ が BF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻ 等の無機アニオンであるオニウム塩であってもよい。先の例示に加え、更に一般式 (I) ~ (III) で表される化合物及びその他のオニウム塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【化10】

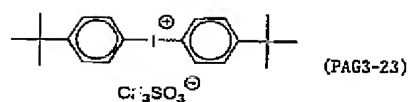


【0036】

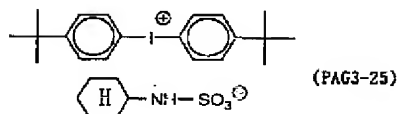
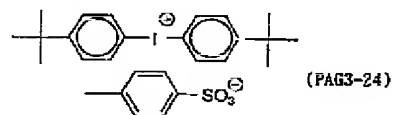
【化11】

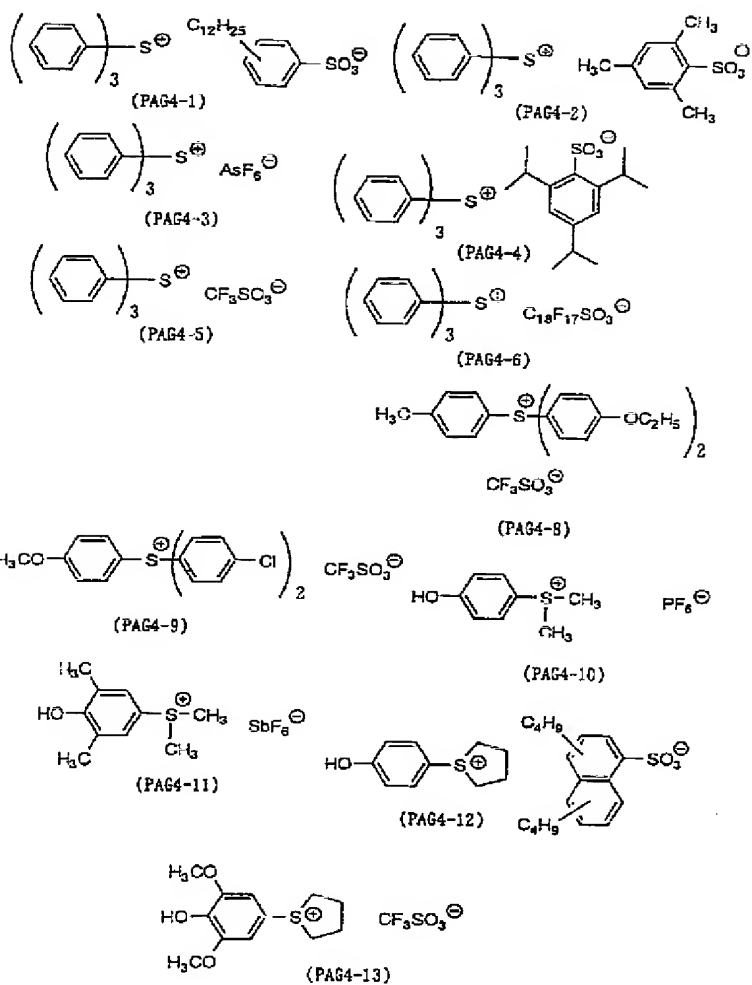


【0037】
【化12】



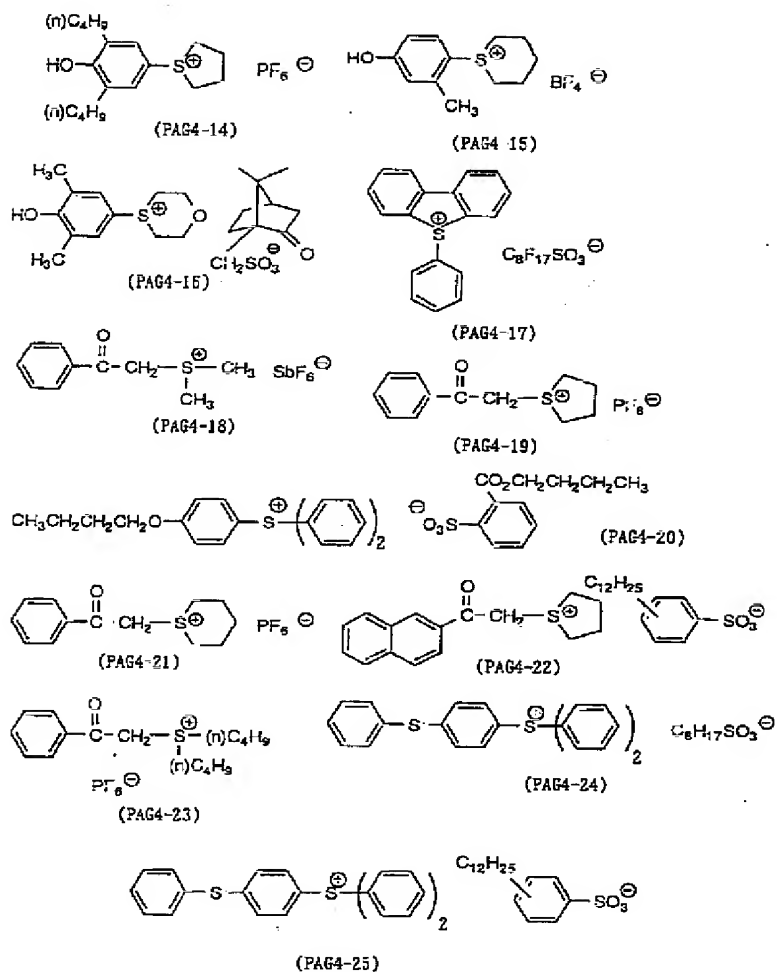
【0038】
【化13】





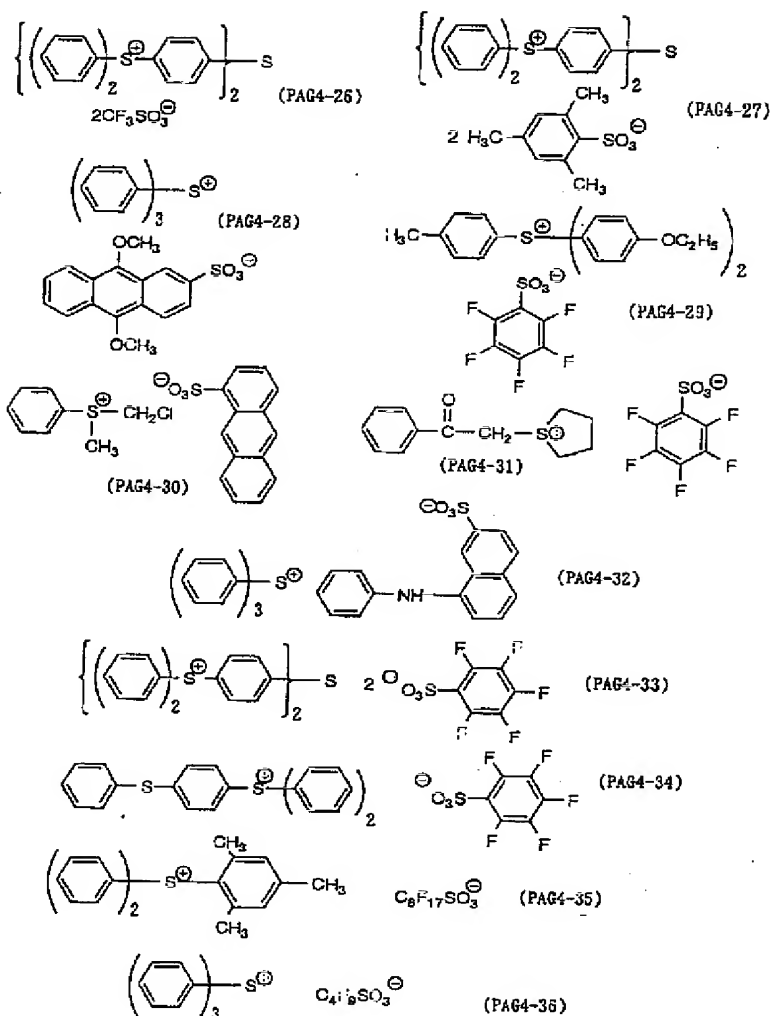
【0039】

【化14】



【0040】

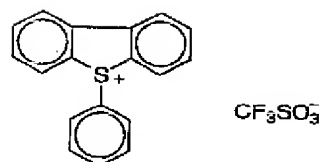
【化15】



【0041】

【化16】

PAG4-37



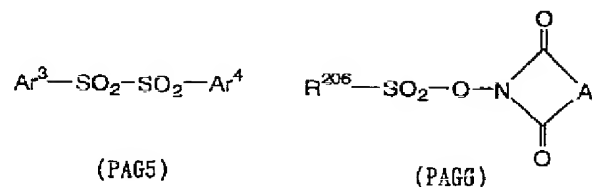
【0042】一般式(I)及び一般式(II)の化合物は、次のような方法で合成できる。例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬とフェニルスルホキシドとを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する。別の方法もある。例えば、フェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化ニリンあるいは塩化アルミなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法がある。また、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。上記のいずれの方法でも、フェニルスルホキシドは、置換基をベンゼン環に置換させていてもよく、そのような置換基

がなくてもよい。一般式(III)の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成可能である。

【0043】また、(A)成分の化合物が、ジスルホン化合物、N-イミドスルホネート化合物、ジアゾジスルホン化合物である場合は、それぞれ下記一般式(PAG5)、(PAG6)、(PAG7)で表される化合物が好ましい。

【0044】

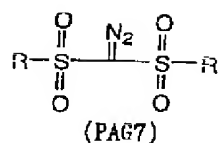
【化17】



【0045】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0046】

【化18】

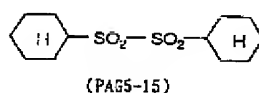
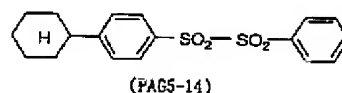
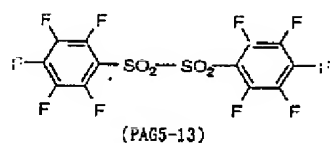
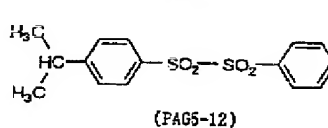
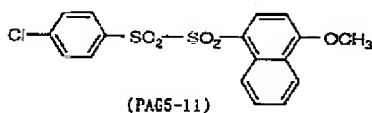
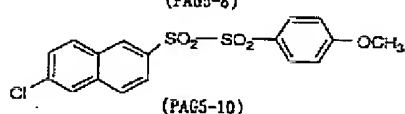
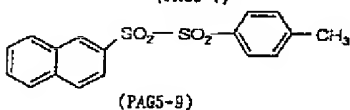
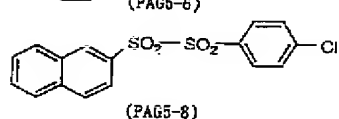
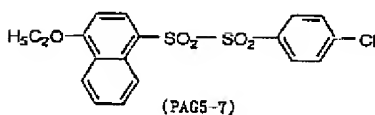
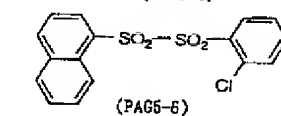
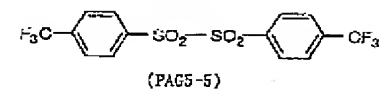
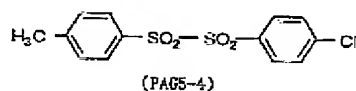
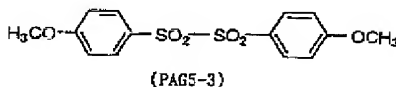
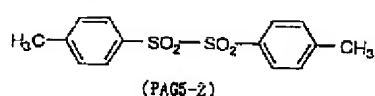
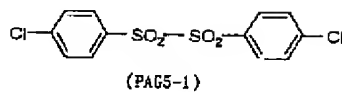


【0047】式中、Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0048】以下に、下記一般式(PAG5)、(PAG6)、又は(PAG7)で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

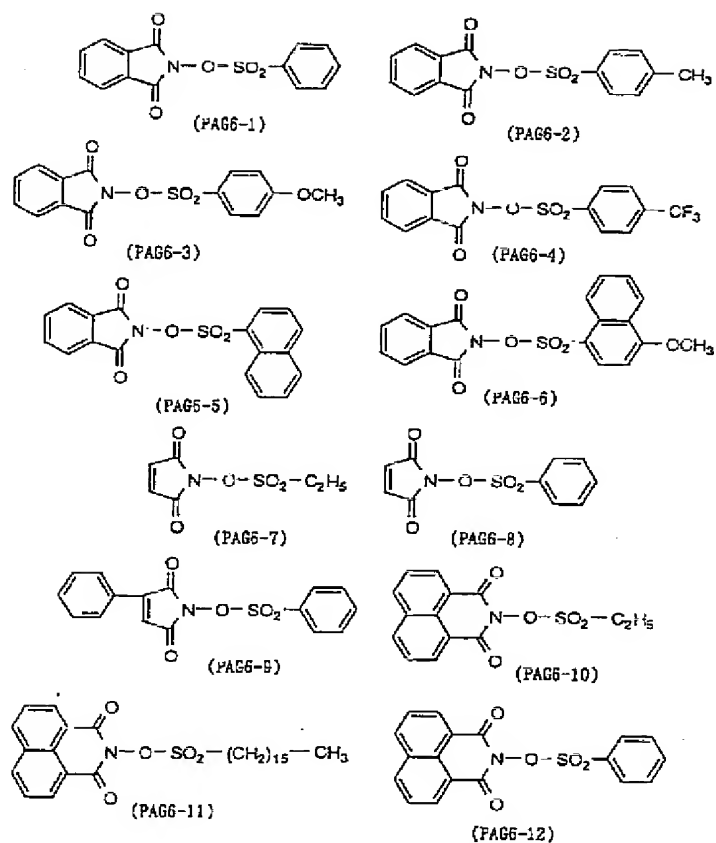
【0049】

【化19】



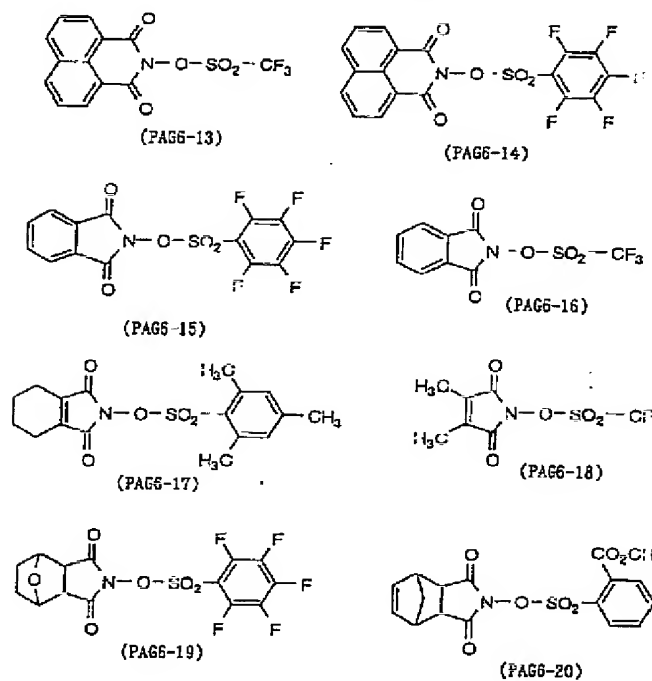
【0050】

【化20】



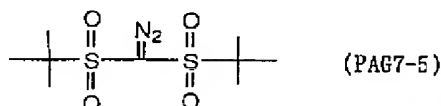
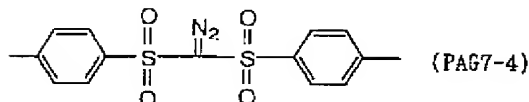
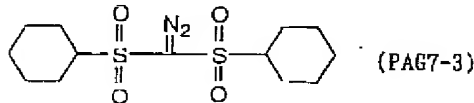
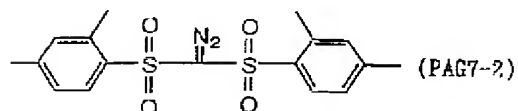
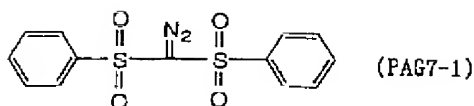
【0051】

【化21】



【0052】

【化22】



【0053】本発明で使用する(A)成分の含有量は、全ポジ型レジスト組成物の固形分に対し、一般的に0～20重量%であり、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。

【0054】(2)本発明で使用する(B)成分の、アルカリ水溶液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶性となるポリマー

本発明のポジ型レジスト組成物において用いられる成分(B)成分としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-A_r-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す。 A_r は、アリーレン基(好ましくは炭素数6～12)であり、特にフェニレン基が好ましい。 R^0 は、単結合、アルキレン基(好ましくは炭素数1～6)であり、好ましくは、単結合、炭素数1～4のアルキレン基であり、特に好ましくは、単結合又は炭素数1又は2のアルキレン基である。

【0055】 $R^{01} \sim R^{03}$ は、各々独立に、アルキル基(好ましくは炭素数1～8)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数4～10)、アリール基(好ましくは炭素数6～15)であり、これらの基は互いに共同して環又は有橋式環を形成してもよい。 $R^{01} \sim R^{03}$ として、好ましくは、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基であり、特に好ましくは、各々独立に、炭素数1～

4のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基である。 R^{04} 及び R^{05} は、各々独立に、水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1～8)、好ましくは水素原子、炭素数1～6のアルキル基であり、特に好ましくは、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。 R^{06} は、エーテル基又はチオエーテル基を含んでもよいアルキル基(好ましくは炭素数1～15)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数4～10)、アリール基(好ましくは炭素数6～15)、又はこれらの基を組み合わせた基である。 R^{06} として、好ましくは、エーテル基又はチオエーテル基を含んでもよい炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、又はこれらの基を組み合わせた基であり、特に好ましくは、エーテル基又はチオエーテル基を含んでもよい炭素数1～8のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基又はこれらの基を組み合わせた基である。さらに、 R^{06} は、 R^{04} 又は R^{05} と共同して環を形成するのも好ましい。

【0056】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

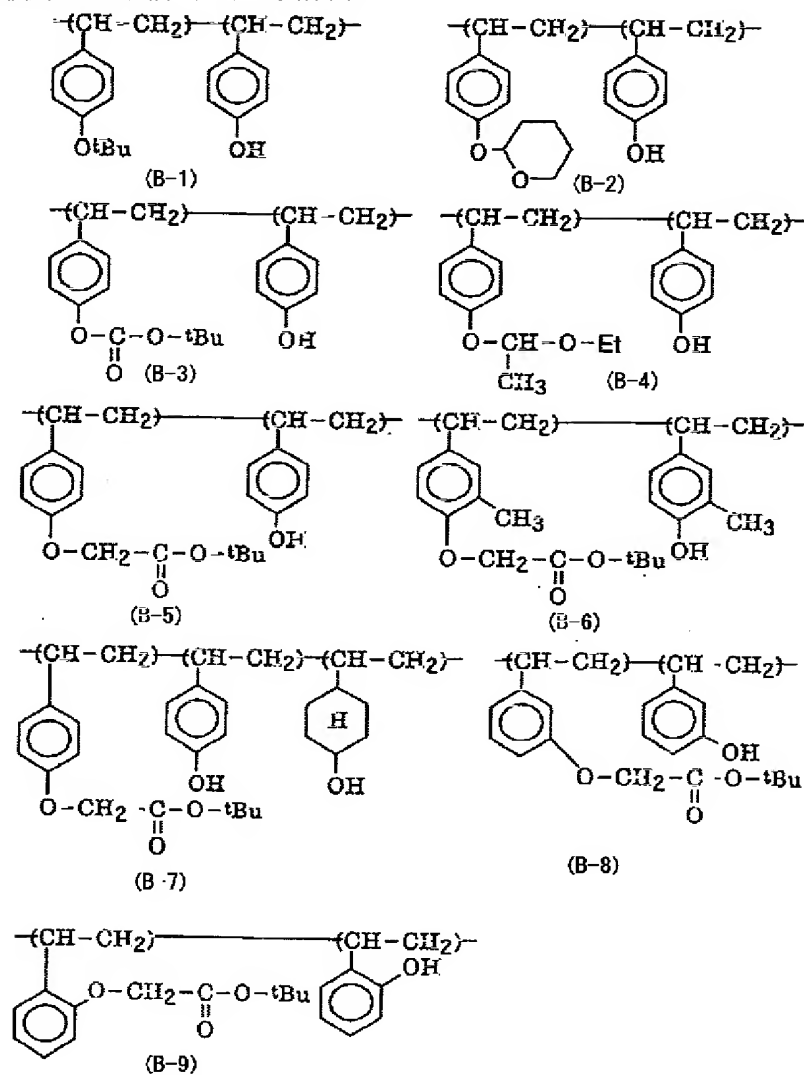
【0057】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 、好ましくは $-R^0-COOH$ もしくは $-A_r-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0058】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである(Aはオングストローム)。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0059】本発明に用いられる成分(B)は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前

駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0060】本発明に使用される成分(B)の具体例を



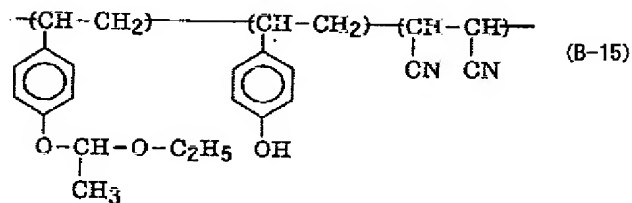
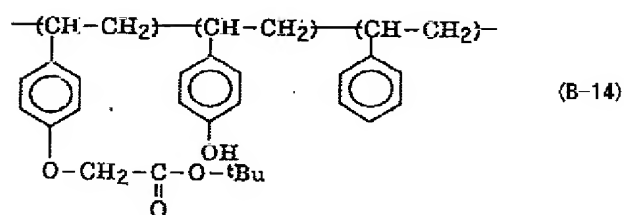
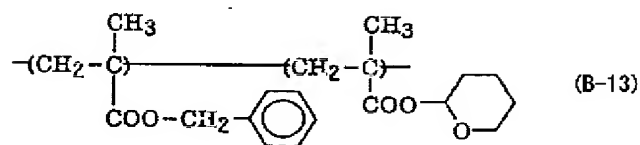
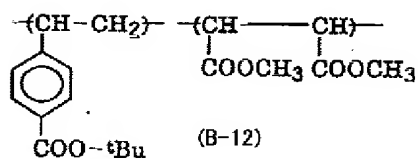
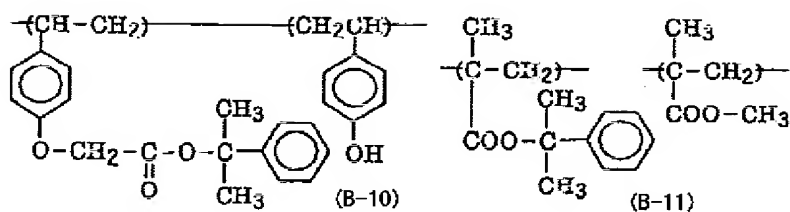
以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0061】

【化23】

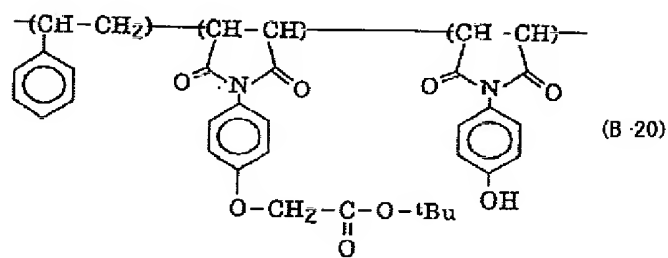
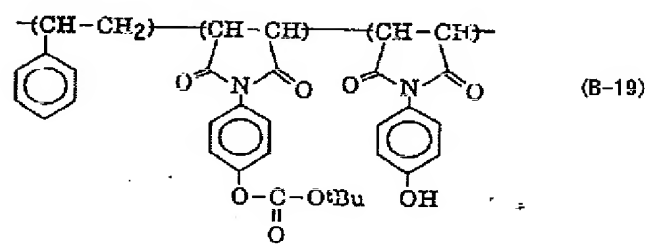
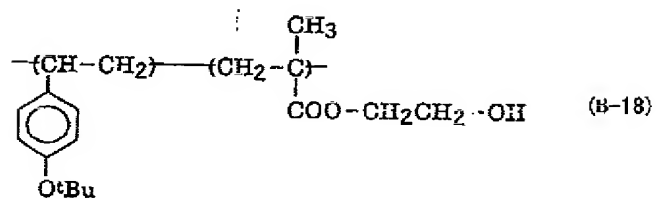
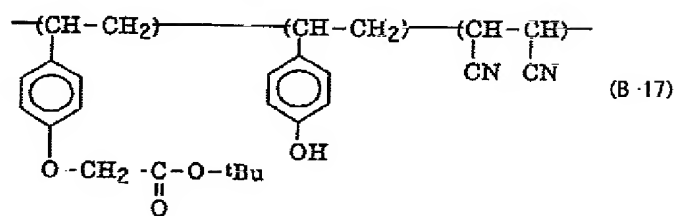
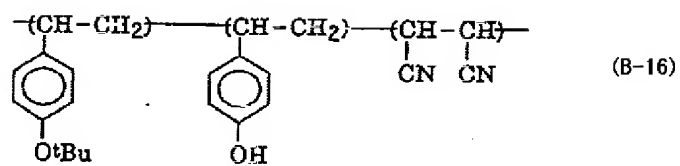
【0062】

【化24】



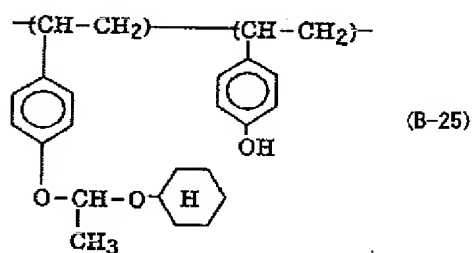
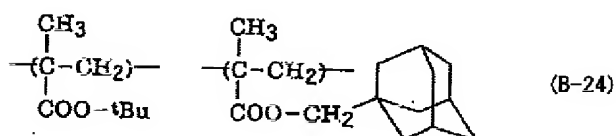
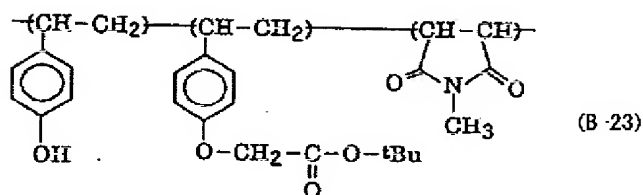
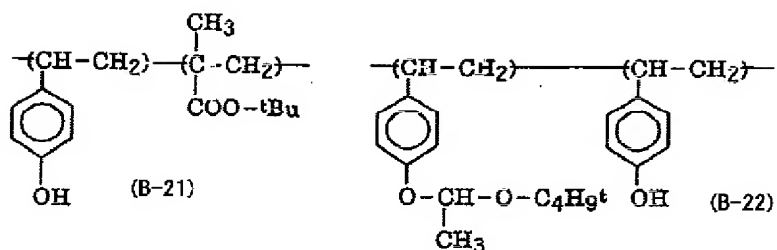
【 0 0 6 3 】

【化25】



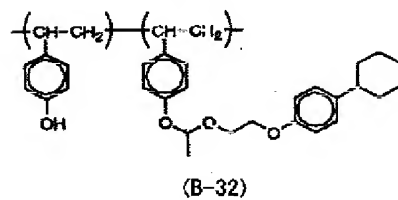
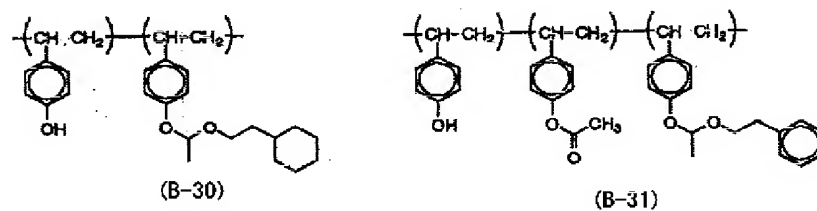
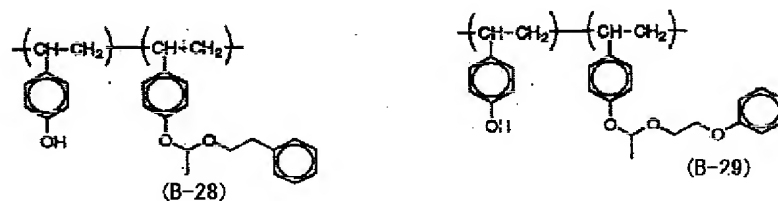
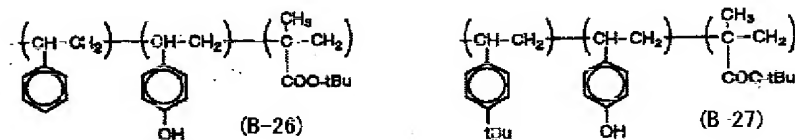
【0064】

【化26】



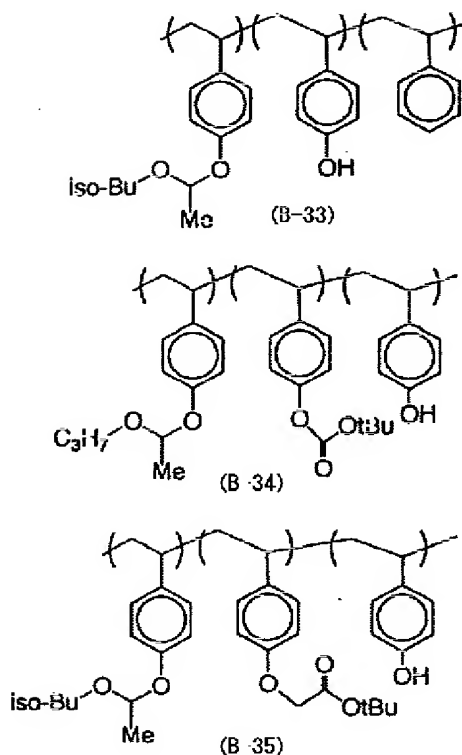
【0065】

【化27】



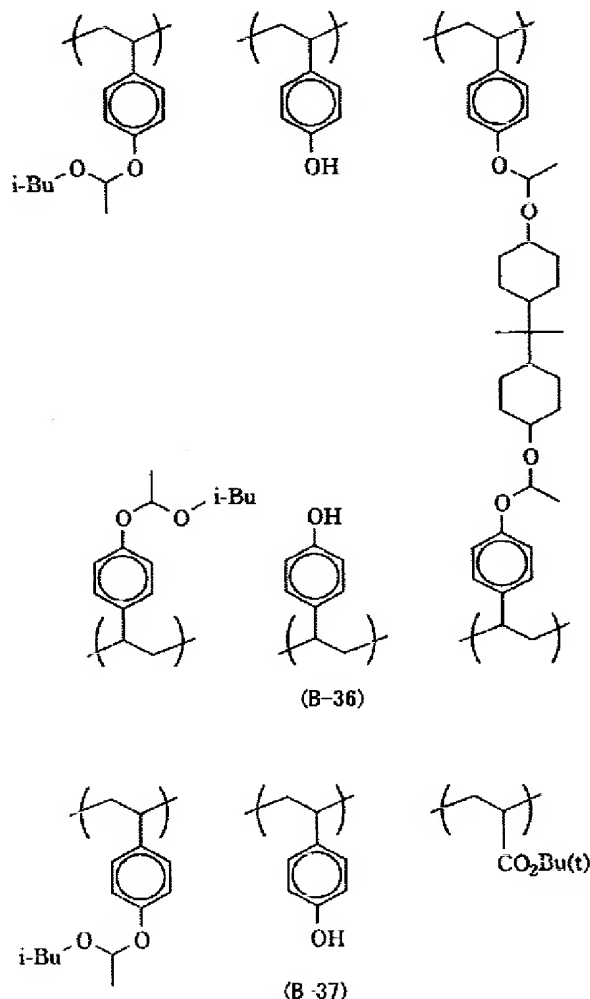
【0066】

【化28】



【0067】

【化29】



【0068】酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数(B)と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数(S)をもって、 $B/(B+S)$ で表される。含有率は好ましくは0.01~0.7、より好ましくは0.05~0.50、更に好ましくは0.05~0.40である。 $B/(B+S) > 0.7$ ではPEB後の膜収縮、基板への密着不良やスカムの原因となり好ましくない。一方、 $B/(B+S) < 0.01$ では、パターン側壁に顕著に定在波が残ることがあるので好ましくない。

【0069】成分(B)の重量平均分子量(Mw)は、2,000~200,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、200,000を越えるとアルカリ可溶性樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。より好ましくは、5,000~100,000の範囲であり、更に好ましくは8,000~50,000の範囲である。また、分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.0~2.0、特に好ましくは1.0~1.6である。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

また、成分(B)のポリマーは、2種類以上組み合わせ使用してもよい。成分(B)のポリマーの添加量は、ボジ型レジスト組成物の固形分に対し、80～98重量%が適当であり、好ましくは85～96重量%である。

【0070】(3)本発明のレジスト組成物で使用される(C)成分の、前記一般式(1)で表される分子内にスルホンイミド構造を含む化合物について説明する。一般式(1)中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、アルキル基(好ましくは炭素数1～12)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数4～18)、アリール基(好ましくは炭素数6～20)、アラルキル基(好ましくは炭素数7～20)又は複素環基(特にヘテロ原子を含む芳香族基が好ましく、また、炭素数4～10の複素環基が好ましく、特に炭素数4～10のヘテロ原子を含む芳香族基が好ましい)を表す。これらの基はいずれも置換基を有していてもよい。これら置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子)、ハロゲン原子で置換された炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～6のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、炭素数2～5のアルキルカルボニルオキシ基、ニトロ基等が挙げられる。

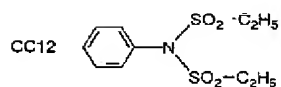
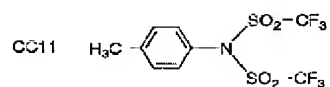
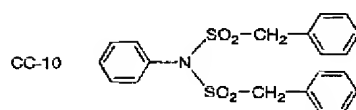
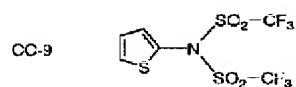
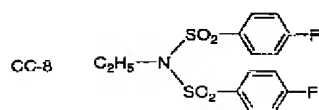
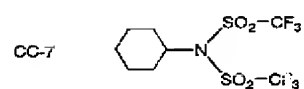
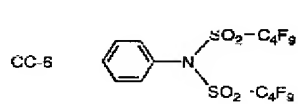
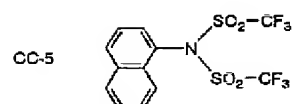
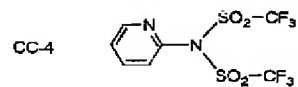
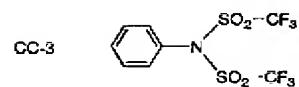
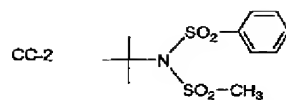
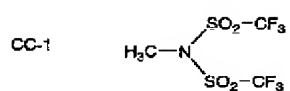
【0071】 R_1 、 R_2 、 R_3 として好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数4～15のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～18のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数7～15のアラルキル基、置換基を有していてもよいヘテロ原子を含む炭素数4～6の芳香族基であり、より好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数5～12のシクロアルキル基(シクロヘキシル基、シクロオクチル基等)、置換基を有していてもよい炭素数6～15のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数7～15のアラルキル基、置換基を有していてもよいヘテロ原子を含む炭素数4～

6の芳香族基であり、特に好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキル基(メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基等)、置換基を有していてもよい炭素数6～14のアリール基(フェニル基、ナフチル基、アントリル基)、置換基を有していてもよい炭素数7～12のアラルキル基(ベンジル基、フェネチル基等)、ヘテロ原子を含む炭素数5～6の芳香族基(2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-チオフェニル基等)が挙げられる。

【0072】さらには、 R_1 としては、置換基を有していてもよい炭素数1～6アルキル基(メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基等)、置換基を有していてもよい炭素数6～12のシクロアルキル基(シクロヘキシル基、シクロオクチル基等)、置換基を有していてもよい炭素数6～10のアリール基(フェニル基、ナフチル基、*p*-トルイル基等)、置換基を有していてもよいヘテロ原子(窒素原子、イオウ原子等)を含む炭素数4～6の芳香族基(2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-チオフェニル基等)であり、 R_2 、 R_3 としては、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基(メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロブチル基、パーフルオロオクチル基等)、置換基を有していてもよい炭素数6～10のアリール基(フェニル基、ナフチル基、フッ素置換フェニル基、トリフルオロメチル基置換フェニル基、アルコキシフェニル基等)、置換基を有していてもよい炭素数7～15のアラルキル基(ベンジル基、フェネチル基等)、であることが好ましい。以下に、(C)成分の、分子内にスルホンイミド構造を含む化合物の具体例を示すが、勿論これらに限定されるものではない。

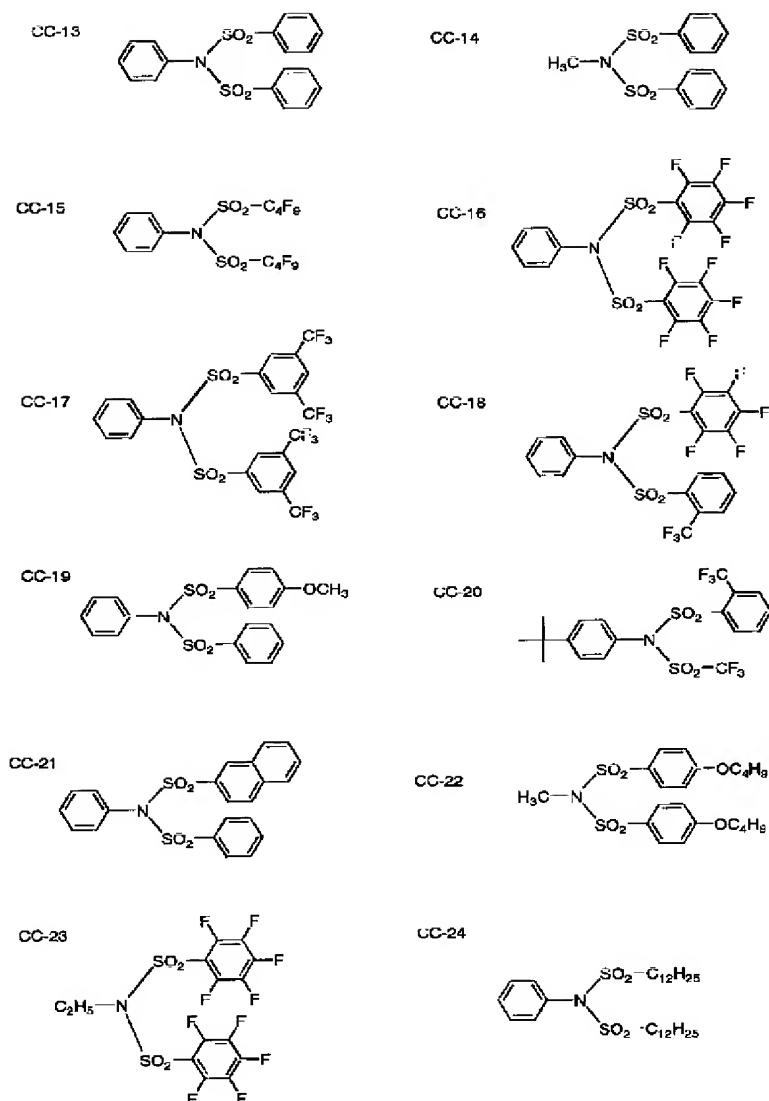
【0073】

【化30】



【0074】

【化31】



【0075】(C)成分の含有量は、レジスト組成物固形分に対し、通常0.01～20重量%、好ましくは0.02～15重量%であり、特に好ましくは0.03～10重量%である。(C)成分の化合物は、1種を用いても良いし、2種以上を混合して用いてもよい。

(C)成分の化合物は単独で用いてもよいし、他の酸発生剤である(A)成分の化合物と併用してもよい。両者の使用比率は(重量比)は、(C)/(A)=100/0～5/95で用いられ、好ましくは100/0～10/90であり、特に好ましくは100/0～20/80である。

【0076】(4)本発明のポジ型レジスト組成物に使用されるその他の成分

本発明のポジ型レジスト組成物には必要に応じて、さらにラジカル発生剤、含窒素塩基性化合物、染料、界面活性剤などを含有させることができる。

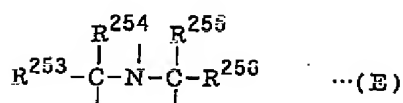
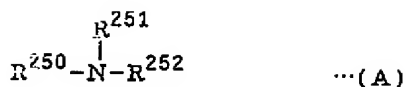
【0077】(4)-1 含窒素塩基性化合物

本発明で用いる含窒素塩基性化合物は、フェノールより

も塩基性の強い含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)の構造を挙げる事ができる。

【0078】

【化32】



【0079】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0080】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダズリン、置換もしくは未置換のピラズリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0081】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, -テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、

ル、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0082】3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラズリン、3-ピラズリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0083】酸発生剤と含窒素塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(含窒素塩基性化合物)(モル比)=2.5～300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があり、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(含窒素塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

【0084】(4)-2 染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0085】(4)-3 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かし支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチル

エーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0086】(4)-4 界面活性剤類

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクタフルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアシルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、

【0087】ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合体ポリフロン α 、75、N α 、95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0088】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布

し、次に活性光線又は放射線を照射し、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。ここで活性光線又は放射線としては、好ましくは電子線、X線、150～250nmの波長の光（KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F2エキシマレーザー（157nm）など）等を挙げることができるが、特に好ましくは、電子線、KrFエキシマレーザーである。

【0089】本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。更にレジスト上層に反射防止膜を塗布して用いることもできる。

【0090】レジストの下層として用いられる反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

【0091】また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

【0092】本発明のポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブチルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアル

コール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0093】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0094】合成例1：樹脂例(B-21)の合成
p-アセトキシスチレン32.4g(0.2モル)及びメタクリル酸n-ブチル7.01g(0.07モル)を酢酸ブチル120mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール200mlに溶解した。これに水酸化ナトリウム7.7g(0.19モル)/水50mlの水溶液を添加し、1時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水200mlを加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を分別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mlに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸n-ブチル)共重合体を得た。

【0095】合成例2：樹脂例(B-3)の合成
ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(日本曹達社製VP-8000)10gをピリジン50mlに溶解させ、これに室温で攪拌下、二炭酸ジ-n-ブチル3.63gを滴下した。室温で3時間攪拌した後、イオン交換水1L/濃塩酸20gの溶液に滴下した。析出した粉体をろ過、水洗、乾燥すると、樹脂例(B-3)が得られた。

【0096】合成例3：樹脂例(B-32)の合成
p-シクロヘキシルフェノール83.1g(0.5モル)を300mlのトルエンに溶解し、次いで2-クロロエチルビニルエーテル150g、水酸化ナトリウム25g、テトラブチルアンモニウムブロミド5g、トリエチルアミン60gを加えて120℃で5時間反応させた。反応液を水洗し、過剰のクロエチルビニルエーテルとトルエンを留去し、得られたオイルを減圧蒸留にて精製すると4-シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテルが得られた。ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(日本曹達社製VP-8000)20g、4-シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル6.5gをTHF80mlに溶解し、これにp-トルエンスルホン酸0.01gを添加して室温で18時間反応させた。反応液を蒸留水5Lに激しく攪拌しながら滴下し、析出する粉体をろ

過、乾燥すると樹脂例(B-32)が得られた。

【0097】他の樹脂も同様の方法により合成した。以下の実施例で使用された樹脂の重量平均分子量、繰り返し単位のモル比は以下の通りである。

樹脂	重量平均分子量	繰り返し単位のモル比*
(B-2)	7500	30/70
(B-3)	8500	25/75
(B-4)	8500	25/75
(B-5)	13500	40/60
(B-13)	8000	65/35
(B-21)	12000	65/35
(B-22)	15000	20/80
(B-24)	14000	30/70
(B-26)	11500	15/60/25
(B-28)	15000	78/22
(B-30)	8000	80/20
(B-31)	15000	65/10/25
(B-32)	12000	82/18
(B-33)	12000	15/75/10

*先に例示した樹脂構造における括弧部分の各繰り返し単位の左から順

【0098】〔実施例1〕

(1)レジストの塗設

(A成分)：酸発生剤I-1 0.05g

(B成分)：樹脂B-21 0.94g

をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.5gに溶解させ、C成分として、東京化成(株)製N-フェニルビス(トリフルオロメタンスルホンイミド)(CC-3) 0.1gを添加し、さらに1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(以下D-1と略す)0.005g、及び界面活性剤としてメガファックF176(大日本インキ(株)製、以下W-1と略す)0.001gを添加、溶解させ、得られた溶液を0.1μm口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト溶液を得た。このレジスト溶液を6インチシリコンウェハー上に東京エレクトロン製スピコートMar k8を用いて塗布し、110℃、90秒ベークして膜厚0.30μmの均一膜を得た。

【0099】(2)レジストパターンの作成とその評価
このレジスト膜に、電子線描画装置(日立製HL750、加速電圧50KeV)を用いて電子線照射を行った。照射後に110℃、90秒ベークし、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TM AH)水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で評価した。

(2-1)感度

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。0.20μmライン(ライン：スペース=1：1)を解像する時の最小照射エネルギーを感度とし

た。

(2-2) 解像力

上記の感度を示す照射量における限界解像力(ラインとスペースが分離解像)を解像力とした。

(2-3) パターン形状

上記の感度を示す照射量における0.14 μ mラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、矩形、ややテーパー、テーパーの3段階評価を行った。

(2-4) エッジラフネス

ラインパターンの長手方向のエッジ5 μ mの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長SEM(株)日立製作所製S-8840)により30点測定し、標準偏差を求め、3 σ を算出した。値が小さいほど良好な性質であることを示す。実施例1の結果は、感度は8.0 μ C/cm²、解像力は0.10 μ m、パターン形状は矩形、エッジラフネスは9.5nmであり、良好であった。

【0100】〔実施例2〕実施例1で用いたC成分の化合物CC-3に代えて東京化成(株)製N-(2-ピリジル)-ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド(CC-4)を用いた以外は、実施例1と全く同様にしてレジスト塗設、電子線露光評価を行った。評価結果を表2に示した。

【0101】〔実施例3~10〕表1に示した化合物を

表1

実施例	成分A	成分B	成分C	含窒素化合物	界面活性剤
1	I-1	B-21	CC-3	D-1	W-1
2	I-1	B-21	CC-4	D-1	W-1
3	I-7	B-3	CC-3	D-1	—
4	I-8	B-32	CC-3	D-2	—
5	I-9	B-4	CC-3	D-3	W-2
6	II-1	B-28	CC-4	D-3	W-2
7	I-5	B-30	CC-4	D-2	W-2
8	II-2	B-30	CC-4	D-1	W-1
9	III-1	B-4	CC-5	D-1	W-1
10	III-2	B-3	CC-11	D-1	W-1
比較例1	I-1	B-21	—	D-1	W-1
比較例2	I-1	B-21	C-A	D-1	W-1
比較例3	I-1	B-21	C-B	D-1	W-1

用いて、実施例1と全く同様にしてレジスト塗設、電子線露光評価を行った。評価結果を表2に示した。

【0102】〔比較例1〕実施例1においてC成分を用いなかった以外は、実施例1と全く同様にしてレジスト塗設、電子線露光評価を行った。評価結果を表2に示した。

【0103】〔比較例2及び3〕実施例のC成分の代わりに、p-トルエンスルホンアミド(以下、C-Aと略す)、及びコハク酸イミド(以下、C-Bと略す)をそれぞれ用いた以外は、実施例1と全く同様にしてレジスト塗設、電子線露光評価を行った。評価結果を表2に示した。

【0104】実施例で用いたその他の化合物を以下に示した。

含窒素塩基性化合物(D-2): 2-フェニルベンズイミダゾール

含窒素塩基性化合物(D-3): ジシクロヘキシルメチルアミン

界面活性剤(W-2): ポリシロキサンポリマーKP341

(信越化学(株)製)

【0105】

【表1】

【0106】

【表2】

表2

実施例	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (μm)	パターン形状	エッジラフネス(nm)
1	8.0	0.10	矩形	9.5
2	7.5	0.09	矩形	8.4
3	7.0	0.10	ややテーパー	7.8
4	8.5	0.10	矩形	8.5
5	7.5	0.09	矩形	7.3
6	7.0	0.09	矩形	10.1
7	8.0	0.10	矩形	9.2
8	8.5	0.10	ややテーパー	8.3
9	8.0	0.10	矩形	9.0
10	7.5	0.09	矩形	9.8
比較例1	10.0	0.13	テーパー	20.5
比較例2	9.5	0.13	ややテーパー	14.0
比較例3	12.0	0.11	テーパー	15.5

【0107】表2の結果から明かなように、C成分の特定のスルホンイミド構造を有する化合物を組合わせた本発明のポジ型レジスト組成物は、放射線の照射により、C成分を含まない比較例や、C成分とは骨格構造が異なる他のアミド化合物、イミド化合物を含む比較例に比べて、高感度で、かつ高解像力であり、パターン形状、エッジラフネスも優れていることがわかる。

【0108】〔実施例11〕

(1) レジストの塗設

(A成分) : PAG3-1 0.05g
 (B成分) : 樹脂B-22 0.94g
 をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.5gに溶解させ、C成分として、化合物CC-6 0.07gを添加し、さらに化合物D-1を0.005g、化合物W-1を0.001gそれぞれ添加、溶解させ、得られた溶液を0.1 μm 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過してレジスト溶液を得た。このレジスト溶液を実施例1と同様にして、塗布、バークして膜厚0.30 μm の均一膜を得た。

表3

実施例	成分A	成分B	成分C	含窒素化合物	界面活性剤
11	PAG3-1	B-22	CC-6	D-1	W-1
12	PAG3-18	B-2	CC-14	D-1	W-1
13	PAG4-4	B-4	CC-15	D-1	W-1
14	PAG4-26	B-21	CC-16	D-2	W-1
15	PAG5-13	B-26	CC-11	D-3	W-2
16	PAG6-4	B-28	CC-17	D-3	W-2
17	PAG6-12	B-32	CC-2	D-2	W-1
18	PAG7-1	B-33	CC-6	D-1	W-1
比較例4	PAG3-1	B-22	—	D-1	W-1

【0114】

【0109】(2) レジストパターンの作成とその評価
 このレジスト膜に、KrFエキシマステッパー（キャノン（株）製FPA3000EX-5、波長248nm）を用いて、パターン露光した。露光後の処理、パターンの評価は実施例1と同様に行った。

【0110】実施例11の結果は、感度28mJ/cm²、解像力0.13 μm 、パターン形状は矩形、エッジラフネスは7.0nmであり、良好であった。

【0111】〔実施例12～18〕表3に示した化合物を用いて、実施例11と同様にしてレジスト塗設、KrFエキシマステッパーによる露光評価を行った。評価結果を表4に示した。

【0112】〔比較例4〕実施例11においてC成分を用いなかった以外は、実施例11と同様にしてレジスト塗設、KrFエキシマステッパーによる露光評価を行った。評価結果を表4に示した。

【0113】

【表3】

【表4】

表 4

実施例	感度(mJ/cm ²)	解像力(μm)	パターン形状	エッジラフネス(nm)
11	28	0.13	矩形	7.0
12	30	0.13	矩形	6.5
13	26	0.13	矩形	8.0
14	29	0.14	矩形	8.0
15	33	0.13	矩形	9.5
16	30	0.14	矩形	6.5
17	30	0.13	ややテーパー	7.0
18	28	0.13	矩形	7.5
比較例 4	38	0.15	テーパー	18.5

【0115】〔実施例19〕

(1)レジストの塗設

(B成分) : 樹脂B-4 0.93g

(C成分) : 化合物CC-6 0.08g

をプロピレングリコールモノメチルエーテル8.5gに溶解させ、さらに化合物D-1を0.003g、及びW-1を0.001g添加、溶解させ、得られた溶液を0.1μm口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト溶液を得た。このレジスト溶液を実施例1と同様にして、塗布、ベークして膜厚0.30μmの均一膜を得た。さらに実施例11と同様にして、露光、評価を行った。

【0116】実施例19の結果は、感度35mJ/c

m²、解像力0.14μm、パターン形状は矩形、エッジラフネスは9.0nmであり、良好であった。

【0117】〔実施例20～24〕表5に示した化合物を用いて、実施例11と同様にしてレジスト塗設、KrFエキシマステッパーによる露光評価を行った。評価結果を表6に示した。

【0118】〔比較例5〕実施例19で用いた(C)成分の化合物の代わりに、表5に示した(A)成分の化合物を用いて、実施例11と同様にしてレジスト塗設、KrFエキシマステッパーによる露光評価を行った。評価結果を表6に示した。

【0119】

【表5】

表 5

実施例	成分 A	成分 B	成分 C	含窒素化合物	界面活性剤
19	-	B-4	CC-6	D-1	W-1
20	-	B-5	CC-11	D-1	W-1
21	-	B-13	CC-2	D-1	W-1
22	-	B-22	CC-14	D-3	W-1
23	-	B-24	CC-6	D-2	W-1
24	-	B-31	CC-3	D-1	W-1
比較例 5	PAG3-1	B-4	-	D-1	W-1

【0120】

【表6】

表 6

実施例	感度(mJ/cm ²)	解像力(μm)	パターン形状	エッジラフネス(nm)
19	33	0.14	矩形	9.0
20	35	0.13	矩形	9.0
21	30	0.14	矩形	9.5
22	29	0.13	ややテーパー	7.5
23	36	0.13	ややテーパー	9.0
24	30	0.14	矩形	10.5
比較例 5	34	0.16	テーパー	20.5

【0121】以上のように、本発明の組成物は、電子線のみならずKrFエキシマレーザー光による露光の場合でも、良好な性能を有していることがわかる。

【0122】

【発明の効果】本発明により、活性光線又は放射線の照射によるパターン形成に関して、感度、解像力に優れ、更にはパターン形状、エッジラフネスにも優れたポジ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 百田 淳
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 川村 浩一
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC05
AC06 AC08 AD03 BE00 BE10
BG00 CC20